



TITLE:

Aspects of Sulphur Ylide Chemistry -  
Preparation, Carbene Reactions and  
Heterocyclic Syntheses( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Hayashi, Yoshio

---

CITATION:

Hayashi, Yoshio. Aspects of Sulphur Ylide Chemistry - Preparation, Carbene Reactions and Heterocyclic Syntheses. 京都大学, 1972, 工学博士

ISSUE DATE:

1972-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213865>

RIGHT:

氏 名	林 良 夫 はやし よし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 293 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	<b>Aspects of Sulphur Ylide Chemistry-Preparation, Carbene Reactions and Heterocyclic Syntheses</b> (イオウイリドの化学に関する二、三の研究—とくに新規化合物の 合成、カルベン反応、ヘテロ環合成への応用について)
論 文 調 査 委 員	(主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 松 浦 輝 男 教 授 庄 野 達 哉

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はイオウイリドの化学に関する二三の研究とくに新規化合物の合成、カルベン反応、ヘテロ環合成への応用についてと題し、緒論および本編6章から成っている。

第1章の緒論では本研究の歴史的背景、動機、研究成果の概要が述べられている。有機合成化学における最近の進歩は各方面でめざましいが、その一つとして活性種の研究があげられる。カルベン、ベンザインなどその例であるが、本研究のイリドはカルベンのn塩基との錯体とみることができ、正に荷電したヘテロ原子で安定化された炭素陰イオンと定義される。著者は活性種としてのイオウイリドを研究対象に取りあげ、新規イリド体の合成とイリドを用いる新反応の開発とをめざしたものである。

第2章ではイオウイリドとスルホン酸塩化物との反応が述べられている。カルボニル基で安定化されたイリドと $\alpha$ 位に水素原子を持ったアルカンスルホン酸塩化物とを塩基存在下に反応させるとイリド炭素のスルホニル化が起こってスルホニル基で置換されたイリドが生成する。これ以外に、複雑な縮合反応が起こってオレフィンが生成したり、アシル基の転位によってオキサチオール誘導体やケツスルホン体を生じることが明らかにした。そして、これらの生成物は反応の途中に活性なスルフェンを仮定するとうまく説明できることを示した。塩化トシルとの反応ではO-スルホニル化とS-メチルの脱離とがおこってエノールスルホン酸エステルができる。なお、本反応で合成されたスルホニルメチリドのうち、スルホンに隣接するメチレン水素がNMRで非等価に観測される場合があり、これはスルホニウムのイオウ原子がピラミッド構造であることを裏づけていると説明した。

第3章ではスルフェニル置換イオウイリドの合成とその反応が述べられている。ジメチルスルホニウム・(フェニルチオ)メチリドを対応するスルホニウム塩から合成し、活性なオレフィンと反応させることによってフェニルチオ基の入ったシクロプロパン体を得ている。また塩化ベンゾイルを反応させて安定なジメチルスルホニウム・(フェニルチオ)フェナシリドを得ている。このイリドをベンゼン中で熱分解すると(フェニルチオ)ベンゾイルカルベンの二量体であるオレフィンが生成する。

第4章ではヨウ素イリドの分解を行ない、生成するジアシルカルベンについて調べている。フェニルヨードニウム・4, 4-ジメチル-2, 6-ジオキソシクロヘキシリドをエタノール中で加熱還流するとフェニル基が酸素に移動した形のヨードジメドン・フェニルエーテルの他に、ジメドン、エトキシジメドン、ヨードベンゼンなどが生成する。ところが銅を共存させると室温で分解が起こり、生成物の分布にも顕著な相違が生じてくる。フェニルの転位体は激減し、かわって、ヨードジメドンが主生成物になり、フェネトールも生成する。ほかに Wolff 転位体がかなりの収率で得られる。フェニルヨードニウム・ジベンゾイルメチリドをアルコール中で熱分解するとカルベンの水素引き抜き体であるジベンゾイルメタンが主生成物となり、ほかに Wolff 転位体も生成する。そして銅接触による分解ではこの Wolff 転位体の収率は3倍近くに増して主生成物になり、水素引き抜き体は全く生じてこない。つまり、ヨウ素イリドの単なる熱分解ではカルベンの水素引き抜き体が主として生じるが、銅存在下の分解では Wolff 転位体を生じるのが主反応になってくる。

第5章ではスルホニウム・ジアシルメチリドと活性アセチレンとの反応によるフランの新合成法について述べてある。ジアシルメチリドは余りに安定過ぎるために反応性が低く、合成的に価値がないといわれていた。著者は種々のジアシル体と強力な親電子剤であるアセチレンジカルボン酸ジエチルあるいはプロピオール酸エチルと加熱するとき、スルフィドの脱離がおこってフラン体を円滑に生成するという新反応をみつけた。そして生成するフラン体の構造から、この反応はイリドのカルバニオン炭素とアセチレン炭素の結合形成によって始まる反応であることを確認している。ジメドンイリドのような環状のジアシル体とアセチレンとの反応ではフランは生成せず、1:1 付加体である新しいイリドを生じることを認めた。

続いて第6章ではスルホニウムイリドとシクロプロペノンとの反応による2-ピロン体の新しい合成について述べている。スルホニウム・モノアシルメチリドとジフェニルシクロプロペノンとは室温で容易に反応し、高い収率で2-ピロン化合物を与える。一方、ジメチルオキソスルホニウム・メチリドとの反応ではイリドが2倍モル量反応し、新規イリドを得ている。

イリドを使ったヘテロ環合成に関連し、最後に第7章ではモノチオ- $\beta$ -ジケトンと $\alpha$ -ハロカルボニル化合物との反応によるチオフェン合成について述べている。この両者を塩基存在下に縮合させるとS-アルキル化体、その環化体である3-ヒドロキシ-2, 3-ジヒドロチオフェン体などを生じる。ジヒドロチオフェンの2位に水素原子があれば酸処理により脱水してチオフェン体を収率よく生成する。反応成分の組み合わせに応じ適当な塩基を選べば、S-アルキル化体、その環化体をそれぞれ選択的に得ることができる。

## 論文審査の結果の要旨

イリドの化学に関する研究は活発で、多くの新しい型の化合物や反応が報告されてきている。しかし、その歴史は浅く、ともすれば安定イリドを単離することに力点が置かれ、これを合成的に利用する試みが少ない。著者はこの点に着眼し、スルフェン、活性アセチレン、シクロプロペノンなど、いくつか親電子剤との反応を検討し、新反応を開発している。さらに、イリドがカルベンとn塩基との錯体であるという観点からイリドの分解を試み、生成するカルベン of 化学的挙動を調べている。研究成果を要約すると次のとおりである。

カルボニルで安定化されたモノ置換イオウイリドとアルカンスルホン酸塩化物とをトリエチルアミン存在下に反応させた。イリドのスルホニル化が主たる反応で、これによって新規安定化イリドであるスルホニル化メチリドが多数合成された。また、縮合によってオレフィンを生成する反応もいくつかの場合にみられ、ベンゾイル基が転位するという珍しい反応も起こる。スルホニルメチリドに関連して、スルフェニル基で安定化されたジメチルスルホニウム・(フェニルチオ)メチリドを合成してその反応を調べており、たとえば親電子的オレフィンと反応させてフェニルチオ基の入ったシクロプロパン体を得ている。

安定イリドの分解によって生じるカルベンの挙動を知るためにヨードニウム・ジアシルメチリドの分解反応を行ない、アルコール中での単なる熱分解ではカルベンの水素引き抜きが主であるが、銅共存下ではWolff 転位体が主生成物になってくるといふ顕著な相違をみつけている。

つぎに、余りにも安定であるために、これまで合成的に価値がないとされていたスルホニウム・ジアシルメチリドを活性アセチレンと反応させ、フランを合成する新反応を開発した。なお、環状ジアシルイリドとアセチレンとの反応ではフラン体はできず、1:1 付加体である新規イリド体を得ている。また、スルホニウム・アシルメチリドとジフェニルシクロプロペノンとを反応させれば、2-ピロン体が良好な収率で生成することを見いだした。いずれも合成的に価値ある新反応といえる。不安定なジメチルオキソスルホニウム・メチリドとの反応では付加体であるイリドが生成することを認めている。

モノチオ- $\beta$ -ジケトンと $\alpha$ -ハロカルボニル化合物とを各種の塩基を共存させて反応させることにより、S-アルキル化体、3-ヒドロキシ-2, 3-ジヒドロチオフェン体を経てチオフェン体を得る新反応を発見しており、この反応も合成上有用である。

このように、本論文に収められたいくつかの新しい知見は、現在世界的に活発な発展をとげつつあるイリド化学、さらには、今後一層の進歩が予想される有機イオウ化学の分野に少なからず貢献し、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。